

TUTKIMUKSEN HUIPPUYKSIKÖT 2022-2029: VIRTUAALINEN LABORATORIO ILMAKEHÄN MOLEKYYLITASON REAKTIOILLE JA FAASIMUUTOKSILLE

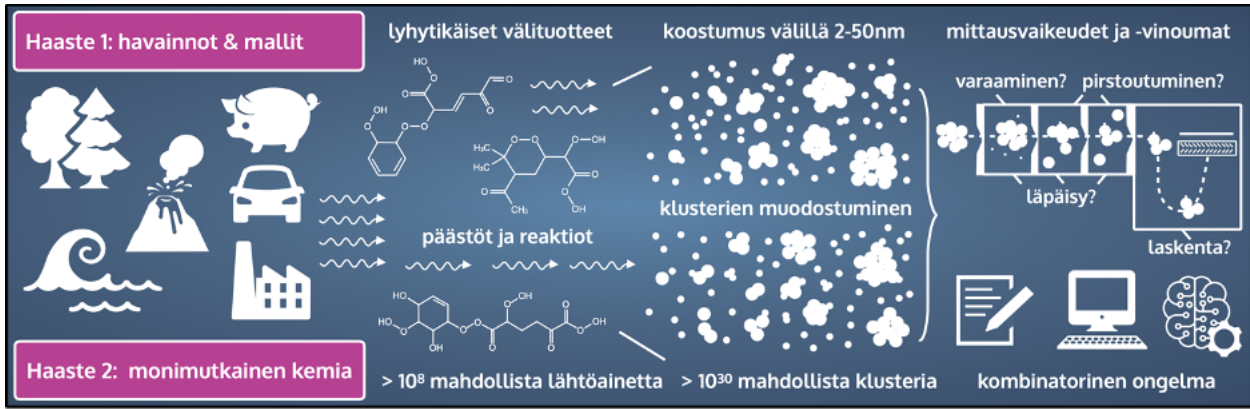
Hanna Vehkamäki

Professori, Helsingin yliopisto

ILMAKEHÄ JA SUURET YMPÄRIS- TÖHAASTEET

Ilmastonmuutos ja ilman saastuminen ovat aikamme merkittävimmät ympäristöhaasteet. Kumpikin on seurausta ihmisen aiheuttamista ilmakehän koostumuksen muutoksista. Näiden ongelmien ytimessä on kaasumaisen aineen muuntuminen nesteeksi tai kiinteäksi aineeksi radikaalireaktioiden ja molekyylien klusteroitumisen seurauksena. Näissä prosesseissa syntyvät ilmakehän pienhiukkaset ja epäpuhtaassa palamisessa syntyvät nokihiukkaset ovat suurin epävarmuustekijä maapallon säteilypakotteessa (Stocker 2013) ja merkittävin ilmansaasteisiin liittyvien ennen aikaisten kuolemien aiheuttaja (Silva 2013). Suomen aerosolitutkimusyhteisö on ollut keskeisessä roolissa tämän ilmiön huippulaatuisen mallinnuksen ja kokeellisten työkalujen kehittämisessä. Prosessiymmärryksen syventämistä hankaloittaa kuitenkin tarvittavien työkalujen monimuotoisuus sekä eri metodeja systemaattisesti yhdistelevän tutkimuksen puu-

te. Ongelma korostuu, kun kehitettyjä mittalaitteistoja ja malleja sovelletaan niiden alkuperäisten käyttötarkoituksalueiden laitamilla tai jopa ulkopuolella. Ilmakehän aerosolinmuodostukseen liittyy suuri joukko enimmäkseen orgaanisia kemiallisia yhdisteitä ja monenlaisia prosesseja. Monia näistä on jo yksinään haastava mallintaa tai mitata esimerkiksi mittalaitteiden herkkyyden kannalta liian pienten pitoisuuksien vuoksi tai siksi, että prosessit kattavat monen kertaluokan laajuiset pituus- ja aikaikkunat (Goldstein 2007). VILMAN tavoitteena on vastata näihin haasteisiin luomalla maailman johtava ilmakehän aerosolimuo-
dostuksen virtuaalilaboratorio yhdistämällä ilmakehätieteitä ja tekoälyä. Tämänkaltaisen virtuaalilaboratorion pystyttäminen on jo itsessään merkittävä haaste, eikä sitä ole tässä laajuudessa yritetty aiemmin luonnontieteissä, vaikkakin vastaavia suunnitelmia on vireillä esimerkiksi hiukkasfysiikassa (Derkach 2019) ja energia-alalla (Ratner 2019). Huomattavasti yleisempiä ovat tuotantolinjojen digitaalikkoset, joita käyte-



Kuva 1 : Kaaviokuva VILMAN tutkimuskysymyksistä ja keskeisistä haasteista

tään laadunvalvonnan parantamiseen sekä laitteistojen huoltotarpeiden vähentämiseen. Luonnontieteissä tähän mennessä kehitetyt virtuaalilaboratoriot on suunnattu opetukseen eikä tutkimukseen.

VIRTUAALILABORATORIO JA DIGITAALISET KAKSOSET

Rakennamme ensin digitaalisia kaksosia yksittäisistä laitteista ja ilmakehän prosesseista. Niiden avulla saamme tietoa muun muassa sellaisista suureista, joita ei voi suoraan mitata, sekä tuotamme systemaattisia ja luotettavia virhearvioita mittausten ja mallien tuloksille. Kehitämme myös menetelmiä tiedon visualisointiin sekä interaktiivisia lähestymistapoja, jotta digitaaliset kaksoset voidaan rakentaa ottaen tutkijoiden tieto ja näkemys huomioon. Lopulta yhdistämme useita digitaalisia kaksosia interaktiivisiksi virtuaalisiksi laboratorio- tai kenttäkokeiksi, jotka sisältävät kymmeniä eri laitteistoja, data-analyysityökaluja sekä usean mittakaavan mallinnusta. Virtuaalilaboratoriolla pyrimme vastaamaan tärkeisiin “mitä jos” kysymyksiin (esim. “mitä jos mittalaitteistomme olisivat herkempiä?” tai “mitä jos mallintaisimme tiettyjä prosesseja

tarkemmin?”) optimoidaksemme tutkimusmenetelmien kehitystä. Näin pystymme ratkaisemaan kaksi haastetta, jotka tällä hetkellä estävät aerosolimuodostuksen syvällisemmän ymmärryksen (katso kuva 1): 1) vaikeudet ja vinoumat lyhytikäisten tai epästabiilien kemiallisten yhdisteperheiden sekä erittäin pienten, alhaisen pitoisuuden omaavien molekyyliklusterien havaitsemisessa ja mallituksessa; sekä 2) hiukkasia muodostavien yhdisteiden kemiallisesta monimutkaisuudesta aiheutuva tarvittavien laskennallisten ja kokeellisten yksittäistutkimusten tähtitieteellinen määrä. Haasteiden ratkaiseminen vaatii tietojenkäsittelytieteen tutkimusta ja menetelmien kehitystä. Tietojenkäsittelytiede palvelee aerosolitutkimusta kolmessa eri roolissa: (i) rakennettaessa tehokkaita (laskenta)malleja koko prosessista, (ii) käytettäessä näitä malleja tuottamaan dataa ja suunniteltaessa kokeellisia laitteistoja sekä päätettäessä mitä ylipäätään mitataan tai simuloidaan, ja (iii) määritettäessä suorien mittausten ulottumattomissa olevia parametreja sekä mittaus- ja mallinnustulosten epävarmuuksia kokeellisista tai simuloiduista tuloksista.

MALLINNUKSEN JA MITTAUSTEN VAIKEUDET JA VINOUMAT

Sekä ilmakehän aerosolien että noen muodostumisessa tapahtuvat kaasufaasin kemialliset reaktiot edellyttävät äärimmäisen reaktiivisia välimuotoja, kuten radikaaleja ja Criegee-väliuotteita, sekä monimutkaisia ja –vaiheisia reaktiopolkua. Reaktiivisten välimuotojen käyttäytymisen havainnointi on usein hankalaa niiden erittäin matalien pitoisuuksien ja lyhyen eliniän vuoksi (Gla-sius 2016): uusimmatkin menetelmät mahdollistavat usein vain lopputuotteiden, kaikkein stabiileimpien radikaalien tai klusterien havaitsemisen. Laskennalliset lähestymistavat ovat välttämättömiä tutkittaessa näitä reaktioita, mutta mikään menetelmä, lukuun ottamatta äärimmäisen raskasta multireferenssihäiriöteoriaa, ei ole riittävän tarkka kuvaamaan väliuotteita, jotka saattavat sisältää esimerkiksi relativistisen kvanttimekaniikan sanelemia elektronitilojen siirtymiä ja/tai edeltävistä reaktiovaiheista ylijäänyttä energiaa. Kehitämme koneoppimiseen perustuvia kustannustehokkaita mallinnusmenetelmiä ennustaaksemme äärimmäisen tärkeitä prosesseja hapettumis- ja palamisreaktioissa, sekä suunnittelemme näille reaktioille soveltuvia täydentäviä mittaustekniikoita.

Ilmakehän molekyyliklusterien havaitsemista vaikeuttaa sekä itse klusterien että niiden ainesosien äärimmäisen pieni lukumäärä ja massakonsentraatio (<1 ppt ja 1 pg/cm³). Nämä pitoisuudet ovat selvästi sähkömagneettiseen säteilyyn perustuvien spektroskooppisten menetelmien havaintorajojen alapuolella, joten ilmakehän aeroso-

lien ja molekyyliklusterien kokeelliseen tutkimukseen käytetään perinteisesti tiivistymiseen perustuvia hiukkaslaskureita (CPC, condensation particle counter), massaspektrometrejä (MS) tai näiden yhdistelmiä. Modernit CPC:t kykenevät mittaamaan halkaisijaltaan 1-2nm kokoisten hiukkasten pitoisuuksia, vaikkakaan ei niiden koostumuksia. Lisäksi havaitsemistehokkuuteen liittyy suuria epävarmuuksia, erityisesti pienimmissä kokoluokissa. Tämä johtuu klusterien ja tiivistyvän höyryn välisen kemian puutteellisesta ymmärryksestä (Kangasluoma 2020). Vastaavasti MS-mittausten tulokset saattavat olla vinoutuneita johtuen erilaisista välttämättömistä esikäsittelyprosesseista, kuten lämpödesorptiosta (Li 2020) ja valikoivasta kemiallisesta varaamisesta (jos tutkittavat molekyyli- tai klusterit ovat sähköisesti neutraaleja), ja/tai törmäyksen aiheuttamasta pirstoutumisesta mittalaitteen sisällä (Passananti 2019). Kaikki nämä vinoumat voivat riippua merkittävästi hiukkas-, klusteri-, molekyyli- tai ionityypistä, ulkoisista olosuhteista ja laitteiston asetuksista. VILMA hyödyntää sekä mallinnusta että täydentäviä kokeellisia tekniikoita mittaustekniikoiden mallinnuksessa, minimoinnissa ja kvantifioinnissa. Esimerkkejä tällaisista virheistä ovat varaamiseen liittyvät artefaktit neutraalien klustereiden havainnoinnissa tai kyvyttömyys erottaa monimutkaisten polyfunktionaalisten orgaanisten molekyylien rakenteellisia isomeerejä. Samanaikaisesti kehitämme uusia mittaustekniikoita mahdollistaaksemme MS-pohjaiset koostumusmittaukset myös halkaisijaltaan 2-50 nm hiukkasille. Ilmakehän paineessa toimivat massaspektrometrit voivat havaita suurimmillaan noin 1-2 nm kokoisia yksittäisiä molekyyliä ja

klustereita (Sipilä 2016), kun taas aerosolimassaspektrometriä tämänhetkinen vastaava alaraja on 30-50 nm. Viimeaikaisten tutkimusten perusteella MS:n yhdistäminen lämpödesorptioon vaikuttaa lupaavalta kandidaatilta tämän aukon täyttämiseksi (Peraud 2020). VILMAN tavoitteena on pystyä luotettavasti mittaamaan halkaisijaltaan 2-50 nm kokoa olevien ilmakehän klustereiden ja hiukkasten kemiallinen koostumus.

KEMIALLINEN MONIMUTKAISUUS

Ilmakehän kemia, joka määrää miten tuhansista erilaisista orgaanisista lähtöaineista (Ditto 2018), päädytään tiivistyviin lopputuotteisiin, sisältää satojatuhansia reaktiivisia yhdisteitä, joista jokaisella on jopa miljardeja konformeereja (kolmiulotteisia rakenteita). Orgaaniset yhdisteet reagoivat ja klusteroituvat joidenkin kymmenien epäorgaanisten yhdisteiden kanssa. Välituotteiden väliset reaktiot mahdollistavat miljardeista biljooniin erilaisia reaktiopolkua. Tämä orgaanisten yhdisteiden ja ilmakehän reaktioreittien monimuotoisuus on tutkimuksemme keskiössä. Ratkaisemme kuitenkin myös noen muodostuksen, samoin kuin epäorgaanisen ilmakehän keskeisiä avoimia kysymyksiä, kuten kaasufaasisen jodioksohappojen (He 2021) ja organosulfaattien muodostumismekanismeja. Nykyiset ilmakehän kemiamallit (esim. MCM; mcm.leeds.ac.uk) kuvaavat tarkasti monien tyyppillisten hiilivetyjen hapettumisen alkuvaiheet sekä suuren osan kaasufaasin epäorgaanisesta kemiasta. Sitä vastoin uni- ja bimolekulaaristen radikaalireaktioiden monimutkainen vuorovaikutus, joka tuottaa vähiten haihtuvia, eli parhaiten aerosoli-

hiukkasia muodostavia lopputuotteita (itsehapetus; katso esim. Ehn et al., 2014; Bianchi 2019), on edelleen mysteeri huolimatta yksittäisten reaktiovaiheiden lupaavista kokeellisista ja teoreettisista tutkimuksista. VILMAN tavoite on käyttää uusia las kennallisia ja kokeellisia työkaluja tunnistamaan ja kvantifioimaan reaktiomekanismit, jotka muodostavat vähiten haihtuvia yhdisteitä ilmakehässä, ja käyttää virtuaalista laboratoriota eri yhdisteperheiden osuuden määrittämiseen.

Reaktioissa syntyvät haihtumattomat, happettuneet orgaaniset aineet klusteroituvat yhdessä rikkihappoa ja tyypeä sisältävien emästen kanssa, mikä käynnistää uusien hiukkasten muodostumisen. Huippuluokan kokeet yhdistettynä kvanttikemiaan ja klusteridynamiikkaan nojaaviin malleihin ovat mahdollistaneet läpimurron ilmakehän epäorgaanisten (esim. rikkihappoammoniakki) klusterien muodostumisen ymmärtämisessä (Elm 2020). Näille klustereille käytettyä lähestymistapaa ei kuitenkaan voida suoraan soveltaa orgaanisia aineita sisältäviin klustereihin, koska tarvittavien kokeiden tai raskaiden tietokoneajojen määrä olisi tähtitieteellinen. Makroskooppisen nesteen ominaisuuksiin, kuten nestefaasiaktiivisuuksiin ja kyllästyshöyrinpaineisiin, perustuvia perinteisiä termodynaamisia malleja ei voida luotettavasti soveltaa molekyyliklustereihin, koska monet keskeiset parametrit (kuten protoninsiirtoreaktioiden todennäköisyys) riippuvat voimakkaasti klusterin koosta (Elm 2020). Edes makroskooppiselle nestelle ei ole olemassa malleja, jotka kuvaivat tarkasti monimutkaisia, useita komponentteja sisältäviä orgaanisten ja epäorgaanisten aineiden seoksia, ja joidenkin kes-

keisten tiivistyvien höyryjen luokille yksikomponenttisysteemin kyllästyshöyrynpaineetkin ovat tuntemattomia (Kurtén 2016). VILMAN tavoitteena on kehittää tehokkaita laskennallisia menetelmiä ilmakehän kannalta merkityksellisten, mielivaltaisten molekyyliklusterien ominaisuuksien ennustamiseen tekoälyä käyttäen. Nanoklusterien muodostuttua ne kasvavat sekä tiivistymällä että monimutkaisempien nesteessä, kiinteässä aineessa tai niiden pinnalla tapahtuvien reaktioiden, kuten organosulfaattien muodostumisen, seurauksena. VILMAN tavoitteena on kvantifioida sekä palautuvien että ei-palautuvien neste- pinta- ja kiinteän faasin reaktioiden vaikutus vastamuodostuneiden hiukkasten kasvuun, keskittyen erityisesti orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä yhdistäviin reaktioihin.

Viitteet:

- Bianchi, F. et al.: *Highly-oxygenated organic molecules (HOM) from gas-phase autoxidation involving organic peroxy radicals...*, Chem. Rev. 119, 3472, 2019.
- Derkach, D. et al.: *Cherenkov detectors fast simulation using neural networks*, Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. Sec. A 952, 161803, 2019.
- Ditto, J. C. et al.: *An omnipresent diversity and variability in the chemical composition of atmospheric functionalized organic aerosol*. Communications Chemistry 1, 75, 2018.
- Ehn, M. et al.: *A large source of low-volatility...*, Nature 506, 47, 2014.
- Elm, J. et al.: *Modelling the Formation and Growth of Atmospheric Molecular Clusters: A Review*, J. of Aerosol Science 149, 10562, 2020.
- Glasius, M., and Goldstein, A. H.: *Recent Discoveries and Future Challenges in Atmospheric Organic Chemistry*, Environ. Sci. Technol. 50, 2754, 2016.
- Goldstein, A. H. and Galbally, I. E.: *Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere*, Environ. Sci. Technol. 41, 1514, 2007.
- He, X. et al.: *Role of iodine oxoacids...*, Science 371, 589, 2021.
- Kangasluoma, J. et al.: *Overview of measurements and current instrumentation for 1–10 nm aerosol...*, J. Aerosol Sci. 148, 105585, 2020.
- Kurtén, T. et al.: *α -pinene Autoxidation Products...*, J. Phys. Chem. A 120, 2569, 2016.
- Li, Z. et al.: *A robust clustering algorithm for analysis of composition-dependent organic aerosol thermal desorption measurements*, Atmos. Chem. Phys. 20, 2489, 2020.
- Passananti, M. et al.: *How well can we predict cluster fragmentation inside a mass spectrometer?* Chemical Communications 55, 5946, 2019.
- Perraud, V. et al.: *Size-Resolved Chemical Composition of Sub-20 nm Particles from Methanesulfonic Acid Reactions...*, ACS Earth & Space Chem. 4, 1182, 2020.
- Ratner, D. et al.: *BES Roundtable on Producing and Managing Large Scientific Data with Artificial Intelligence and Machine Learning*, DOI: 10.2172/1630823, 2019.
- Silva, R. A. et al.: *Global premature mortality due to anthropogenic outdoor air pollution and the contribution of past climate change*, Environ. Res. Lett. 8, 034005, 2013.

Sipilä, M. et al.: *Molecular-scale evidence of aerosol particle formation via sequential addition of HIO₃*, *Nature* 537, 532–534, 2016.

Stocker, T. et al.: IPCC, 2013: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*, Cambridge University Press, 2013.